

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-243685

(43)Date of publication of application : 30.10.1991

(51)Int.Cl.

C09K 3/18
B01J 13/00
C08L 33/14
C09K 3/18
D06M 13/165
D06M 15/277

(21)Application number : 02-038370

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 21.02.1990

(72)Inventor : SHIOJI GENSHIROU
KAMATA TAKASHI

(54) WATER-REPELLENT AND OIL-REPELLENT FLUORO AGENT COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject stable composition having improved water- repellent and oil-repellent property especially for all fibers by compounding a fluorine-containing copolymer aqueous emulsion having a zeta potential of a specific value.

CONSTITUTION: The objective composition comprises a fluorocopolymer aqueous emulsion having a zeta potential of $\geq +50\text{mV}$ (preferably $+70$ to $+100\text{mV}$) and preferably containing a nonionic surfactant and a cationic surfactant slightly soluble in water. The copolymer is preferably composed from a polymerizable compound comprising a (meth)acrylate or (meth)acrylamide each having an ammonium sat group on the side chain thereof.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

平3-243685

⑫ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)10月30日

C 09 K 3/18
B 01 J 13/00
C 08 L 33/14
C 09 K 3/18
D 06 M 13/165
15/277

1 0 2

A

L J G

1 0 3

8318-4H

6345-4C

8016-4J

8318-4H

9048-4L

9048-4L

9048-4L

D 06 M 15/277

13/18

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全9頁)

⑭ 発明の名称 フッ素系撥水撥油剤組成物

⑮ 特 願 平2-38370

⑯ 出 願 平2(1990)2月21日

⑰ 発 明 者 塩 治 源 市 郎 神奈川県横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1
⑱ 発 明 者 鎌 田 俊 神奈川県横浜市緑区在田町297-3
⑲ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
⑳ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

フッ素系撥水撥油剤組成物

2. 特許請求の範囲

1. 含フッ素共重合体が水分散されてなるエマルジョンのゼータ電位が+50mV以上であるフッ素系撥水撥油剤組成物。
2. エマルジョン中には、水に対して溶解性の低いカチオン系界面活性剤が含まれている請求項1に記載の組成物。
3. エマルジョン中には、ノニオン系界面活性剤と水に対して溶解性の低いカチオン系界面活性剤とが含まれている請求項1に記載の組成物。
4. 含フッ素共重合体を構成する、共重合可能な重合性化合物が、カチオン性側鎖を有するものである請求項1に記載の組成物。
5. カチオン性側鎖を有する重合性化合物が、側鎖にアンモニウム塩を有する(メタ)アクリレート又は、側鎖にアンモニウム塩を有する(メタ)アクリルアミドである請求項4に記載の組成物。

リレート又は、側鎖にアンモニウム塩を有する(メタ)アクリルアミドである請求項4に記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、改良されたフッ素系撥水撥油剤組成物に関するものであり、更に詳しく言えば、フルオロアルキル基含有の重合し得る化合物とこのフルオロアルキル基含有の化合物に共重合可能な化合物とを構成単位として含む共重合体よりなる化合物で、特に全繊維に対して撥水撥油性の改良された撥水撥油剤に関するものである。

[従来の技術]

従来より、パーフルオロアルキル基を含有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルのごときフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物の重合体あるいはこれと(メタ)アクリル酸エステル、無水マレイン酸、クロロブレン、ブタジエン、メチルビニルケトンのごと

き他の重合し得る化合物との共重合体よりなる撥水撥油剤は知られている。

しかるに、前記のごとき従来の撥水撥油剤は、撥油性については満足し得る性能を有するのであるが、撥水性については必ずしも満足し得る性能を有するものでなかった。このために、従来のフッ素含有の撥水撥油剤は、ポリジニウム第4級塩型の撥水剤あるいはパラフィン系の撥水剤などを併用して、撥水性を強化するなどしていた。

こういった従来の撥水撥油剤が有する欠点を解消して、実用に耐え得る改良された撥水撥油剤を提供するために、フルオロアルキル基含有の重合し得る化合物に塩化ビニルおよび／もしくはステアрил(メタ)アクリレート特定の割合で共重合させる事によって、撥油性を損なうことなく、撥水性を向上せしめ得る事は知られている。

また、天然繊維に対しての撥水性の改善を目的として、従来よりエマルジョンにステアрил

共重合体を含むエマルジョンのゼータ電位を+50mV以上にすることによって、全繊維に対して常に高い撥水性を発現しうることを見出して本発明に至った。

すなわち本発明は、フルオロアルキル基含有の重合しうる化合物とこのフルオロアルキル基含有の化合物に共重合可能な化合物とを構成単位として含む含フッ素共重合体よりなる水分散型のフッ素系撥水撥油剤において、水に対して溶解性の低いカチオン系界面活性剤を使用するか、および／もしくは水に対して溶解性の低いカチオン含有の共重合可能な化合物を含むフッ素共重合体の構成単位とすることによってゼータ電位を+50mV以上に設定せしめることができ、これにより全繊維に対して常に高い撥水性を発現することが可能なフッ素系撥水撥油剤組成物を提供するものである。

本発明における水分散型のフッ素系撥水撥油剤に+50mV以上(上限は特にないが、工業的実施においては+70~100mV以下が好ましい。)

トリメチルアンモニウムクロライドのような水に対して溶解性の高いカチオン系界面活性剤を加え性能を改善させる試みは行なわれてきた。しかしながらこれらの処理剤も、ポリエステルなどの合成繊維に対しては高い撥水性を発現するものの、綿などの天然繊維に処理した場合、ポリエステルなどの合成繊維に処理した場合に比べて、満足いく高い撥水性を発現することが不可能であった。

〔発明の解決しようとする課題〕

本発明の目的は、従来技術が有していた綿などの天然繊維に対しての撥水性の不足を解消し、全繊維に対して常に高い撥水性を発現せしめようとするものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者は、かかる従来の撥水撥油剤が有する欠点を解消して、全繊維に対して常に高い撥水性を発現しうる撥水撥油剤を提供する事を目的として種々の研究、検討を重ねた結果、水分散型のフッ素系撥水撥油剤において、含フッ素

のゼータ電位を付与せしめる方法としては、重合時および／もしくは重合後に界面活性剤として水に対して溶解性の低いカチオン系界面活性剤を加えるか、もしくは水に対して溶解性の低いカチオン系界面活性剤をノニオン系界面活性剤と併用する事が好ましい。カチオンとノニオン系界面活性剤の併用割合は、前者対後者の重量部基準で1:10:10:1であり、好ましくは1:10~5:10である。

カチオン系界面活性剤としては一般に、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド等の炭素数10以上の長鎖アルキル基を1つ含むモノアルキルトリメチルアンモニウムクロライドやジステアリルジメチルアンモニウムクロライド等の炭素数10以上の長鎖アルキル基を2つ以上含むジアルキルジメチルアンモニウムクロライド、トリアルキルモノメチルアンモニウムクロライドやステアリルジメチルアミンの酢酸塩等の炭素数10以上の長鎖アルキル基を1つ含むモノア

ルキルジメチルアミンの酢酸塩やラウリルアミンの様な炭素数10以上の長鎖アルキル基を1つ含むモノアルキルアミンなどをあげることができる。

しかしながら、たとえばステアリルトリメチルアンモニウムクロライドのような水に対して溶解性の高いカチオン系界面活性剤においては、水分散液中において媒体である水中にカチオン系界面活性剤がかなり溶出分散してしまうために、多量に加えてもエマルジョンの界面電位を50mV以上に上げることはできなかった。このために繊維、特に綿などの天然繊維に対して満足いく撥水性を発現することはできなかった。一方、水に対しての溶解性の低いカチオン系界面活性剤を用いた場合、エマルジョン/水界面にカチオン系界面活性剤が効果的に凝集されるため、少量で効率よくゼータ電位を上げることが可能となり、全繊維、特に綿などの天然繊維に対して高い撥水性を付与することができる。ゆえにカチオン系の界面活性剤としては、

水に対しての溶解性の低いカチオン系界面活性剤を用いるのが好ましい。

水に対して溶解性の低いカチオン系界面活性剤としては、べヘニルトリメチルアンモニウムクロライド等の炭素数20以上の長鎖アルキル基を1つ含むモノアルキルトリメチルアンモニウムクロライドや、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド等の炭素数12以上の長鎖アルキル基を2つ含有するジアルキルジメチルアンモニウムクロライドや、アルキル基の炭素数の合計が24以上の、トリアルキルモノメチルアンモニウムクロライド、テトラアルキルアンモニウムクロライドや、べヘニルジメチルアミンの酢酸塩等の炭素数20以上の長鎖アルキル基を1つ含むモノアルキルジメチルアミンとその塩、あるいはラウリルアミンの様な炭素数12以上の長鎖アルキル基を1つ含むモノアルキルの1級アミンなどを例示する事が可能である。このうちここで示した4級アンモニウムの対アニオンとしては、クロライド、ブromaidなどのハロ

ゲン系アニオンおよび酢酸アニオン、シュウ酸アニオン、コハク酸アニオン、クエン酸アニオン等の有機酸由来のアニオンが選択可能である。また3級アミン塩の酸源としては、塩酸、臭化水素酸などの無機酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸などの有機酸が選択可能である。

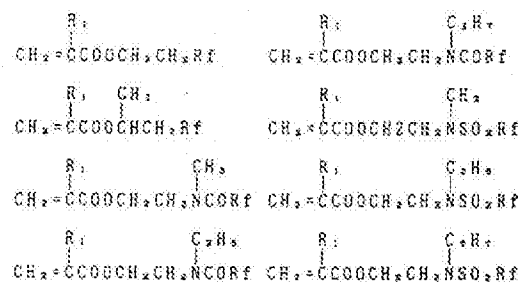
本発明における水分散型のフッ素系撥水撥油剤に50mV以上のゼータ電位を付与せしめる他の方法としては、重合時に側鎖にアンモニウム塩を有する(メタ)アクリレートや側鎖にアンモニウム塩を有する(メタ)アクリルアミドなどのカチオン性側鎖を有している共重合可能な重合性化合物を共重合することが好ましい。

カチオン性側鎖を有している共重合可能な重合性化合物としては、NN-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリル酸エステルの塩酸塩、酢酸塩、NN-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドの塩酸塩、酢酸塩やトリメチルアミノエチル(メタ)アクリル酸エステルクロライド、トリメチルアミノエチル(メタ)アク

リル酸エステルアセテート、トリメチルアミノプロピル(メタ)アクリル酸エステルクロライド、トリメチルアミノプロピル(メタ)アクリル酸エステルアセテートなどを挙げることができる。

また、本発明における水分散型のフッ素系撥水撥油剤に50mV以上のゼータ電位を付与せしめる方法として、これらの2つの方法を併用することも可能である。

パーフルオロアルキル基を含有するアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルのごときフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物としては、



しては、具体的にはポリオキシエチレンモノオレイルエーテル、ポリオキシエチレンモノアルキルエーテル、ポリオキシエチレンモノ(アルキルフェニル)エーテル、ポリオキシエチレンモノオレイル酸エステル、ポリオキシエチレンモノアルキルカルボン酸エステル、ソルビタンエステル、ショ糖エステルなどが好ましい。またノニオン界面活性剤の変わりに両性イオン型の界面活性剤を使用することができる。両性イオン型の界面活性剤としてはベタイン型もしくはコリン、エタノールアミン等のリン酸エステル型などを使用するのが好ましい。

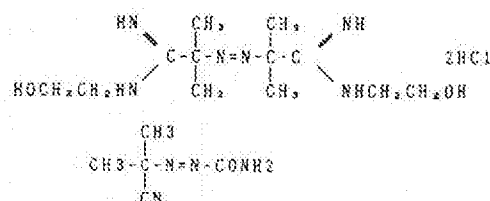
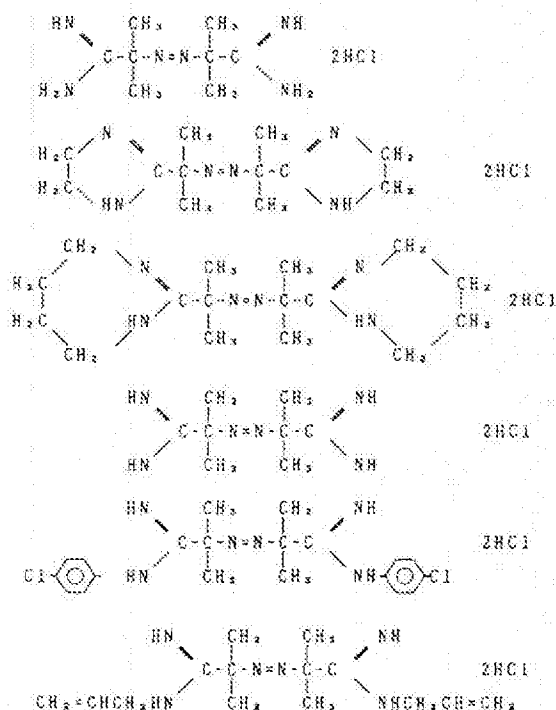
カチオン系界面活性剤としては、前述した水に対して溶解性の低い界面活性剤を選択しなければならない。

水溶性の溶剤の存在は、パーフルオロアルキル基を含有する重合しうる化合物の分散性を良好にし、他の共重合性ポリマーとの共重合性を良好にする。この目的に適した溶剤としては、パーフルオロアルキル基を含有する重合し

うる化合物に対して溶解性のある水可溶の溶媒であれば特に限定することなく用いることができるが、アセトン、メチルエチルケトンのごときケトン類、エチレングリコール、ポリエチレングリコールのごときエチレングリコール誘導体および、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノブチルエーテルのごときエチレングリコール誘導体のアルキルエーテル類、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコールのごときプロピレングリコール誘導体、シクロデキストリン、デキストリンのごときポリエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルのごときエステル類などが好適なものとして例示される。これらの有機溶剤の添加量は、本発明の共重合体 100重量部あたり、通常2～300重量部好ましくは5～120部の範囲から選定される。

重合に用いる開始剤としてはアゾ開始剤や過

酸化物系の開始剤のうち水溶性のものをもちいることが好ましい。たとえば、



などのアゾ系のアミノ化合物、環状アミノ化合物、フェニル基を含有するアミノ化合物、ニトリル化合物の塩酸塩などの水溶性の開始剤および過硫酸カリウムなどの水溶性の過酸化物系の開始剤を好適なものとしてあげられる。重合温度は開始剤に応じて選ぶことができるが、通常40℃～80℃が好適である。

本発明の撥水撥油剤を水分散型とした場合に本発明の共重合体の固形分濃度は、特に限定されないが、通常は2～60wt%、好ましくは5～50wt%に調製され、加工にあたっては、これを水によって0.2～16wt%程度に希釈した状態で使用される。そして、かかるエマルジョン型の撥水撥油剤は、有機溶剤型のものに比して、原

液の引火点が高い、固形分濃度を高くすることが可能であるなどの利点があり、さらに加工時の作業環境汚染を極小にすることができるなどの種々の利点を有するものである。

本発明の撥水撥油剤は、被処理物品の種類などに応じて、任意の方法で被処理物品に適用され得る。例えば、浸漬塗布等のごとき被覆加工の既知の方法により、被処理物の表面に付着させ乾燥する方法が採られる。また、必要ならば適当なる架橋剤と共に適用し、キュアリングを行なっても良い。更に本発明の撥水撥油剤に他の撥水剤や撥油剤あるいは防虫剤、難燃剤、帯電防止剤、染料定着剤、防シワ剤などを添加して併用する事ももちろん可能である。

本発明の撥水撥油剤で処理され得る物品は、繊維製品であれば、特に限定なく種々の例をあげることができ、例えば、綿、麻、羊毛、絹等の動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンのご

とく、エマルジョンにおいては乳化剤等の選択によりゼータ電位を変えても、ゼータ電位の差のいかにかわからず、処理布に対して吸着量に差が見られない場合が多く確認された。しかしこの場合でもゼータ電位の差が大きいほど撥水性の差が大きく表われていた。加えて、ゼータ電位の差が小さいために撥水性の不足している処理布であっても、処理時間を延ばしたり、処理温度を上げることによって、ゼータ電位の差の大きい処理剤で得られた撥水性と同等の撥水性を示すことがわかった。すなわち、ゼータ電位の差は、吸着量の差よりもむしろ吸着してからエマルジョンが造膜するときの造膜過程に影響していることが予想される。繊維の表面電位は多くの場合負に荷電しているので、エマルジョンのゼータ電位との差は、電気的静電相互作用の結果としてカチオン系界面活性剤やポリマー中のカチオン性側鎖を引きつける引力として働く。吸着後の造膜過程の差とは、この静電相互作用によって、撥水性発現には不要と考えられ

るとき種々の合成繊維、レーヨン、アセチートのとき半合成繊維、ガラス繊維、セラミックス繊維、アスベスト繊維のごとき無機繊維、あるいはこれらの混合繊維及び織物などがあげられる。

〔作用〕

本発明において、水分散型のフッ素系撥水撥油剤が、フッ素を含有しているエマルジョンのゼータ電位を $+50\text{mV}$ 以上にせしめる事によって高い撥水性を発現される理由については、必ずしも明確でない。しかるに、エマルジョンのゼータ電位と繊維表面の表面電位の差が水分散型のフッ素系撥水撥油剤の撥水性に大きく影響していることが判った。すなわちゼータ電位の差が大きくなるほど高い撥水性を示すことが判った。ゼータ電位の差が大きいと一般にフッ素系撥水撥油剤は選択吸着がおこり、吸着量が増すことにより、撥水性の差が生じることが予想された。しかるに、実際に処理、評価をおこなってみると同じ共重合組成で重合し得られた

る化合物を表面からすみやかに除き、撥水性発現に必要なフルオロアルキル基の表面配向やその他の共重合成分の造膜過程を容易にすることで生じる。配向速度、造膜速度の差であると考えられる。

この説明が本発明を何ら限定するものでないことはもちろんである。

〔実施例〕

次に本発明の実施例についてさらに具体的に説明するが、この説明が本発明を限定するものではない事はもちろんである。

以下の実施例中に示す撥水性、撥油性については、次の様な尺度で示した。すなわち、撥水性は、JIS S-1009のスプレー法による撥水性ナンバー（下記第1表参照）をもって表わし、撥油性は下記第2表に示された試験溶液を試験布の上、2ヶ所に数滴（径約4mm）置き、30秒後の浸透状態により判別した（AATCC-TM118-1966）。

第1表

撥水性 No	状 態
100	表面に付着湿潤のないもの
90	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
80	表面に部分的湿潤を示すもの
70	表面に湿潤を示すもの
50	表面全体に湿潤を示すもの
0	表面両面が完全に湿潤を示すもの

第2表

撥油性	試験溶液	表面張力 dyne/cm ²⁵ ℃
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	ヘキサデカン 95部 Nujol 5部の混合溶液	29.6
1	Nujol	31.2
0	1に及ばないもの	—

ションを得た。ガスクロマトグラフィーによる共重合反応の転化率は99.0~99.8%（フルオロアルキル基含有の重合し得る化合物に対して）であった。また、全反応モノマーに対する安定乳化エマルションの収率は95~98%であった。

実施例2~6、比較例1~4

実施例1と同様の方法にて、モノマー、乳化剤を変更し乳化重合を行なった。用いたモノマー、乳化剤を第3表に示した。

なお、撥水性ナンバー、撥油性ナンバーに、+印を付したものは、それぞれの性態がわずかに良好なものを示す。

また、ゼータ電位の測定には、大塚電子機器レーザメータ電位計LEZA-600を用いた。

実施例1

熱電対式温度計、電流式攪拌機を装着した、ガラス製オートクレーブ（内容積11）中に、パーフルオロアルキルエチルアクリレート（以下FA） $[R_1CF_2CH_2OCOCF_2CH=CH_2]$ 、R₁の炭素数は平均9個、120g、N-メチロールアクリルアミド 4g、ポリオキシエチレンラウリルエーテル 10g、ジバシメチルジメチルアンモニウムクロライド 2g、アセトン 120g、水 350g、アゾビスイソブチルアミジン塩酸塩 1gを加え、攪拌しながら約20分間窒素置換を行ない塩化ビニル 26gを加えたのち、60℃に昇温し、重合を開始させる。60℃で15時間保温攪拌したのち冷却し、固形分濃度31%のエマル

第 3 表

実施例	仕込みモノマー組成 / 仕込み量 (g)	ノニオン系乳化剤 / 仕込み量 (g)	カチオン系乳化剤 / 仕込み量 (g)
1	FA/VC&/N-MAM = 120/76/4	ポリメタクリレート / 10	ジメチルジメチルアミン / 2
2	FA/StA/N-MAM = 120/76/4	ポリメタクリレート / 10	ジメチルジメチルアミン / 4
3	FA/BzMA/StMA/N-MAM = 120/38/38/4	ポリメタクリレート / 10	ジメチルジメチルアミン / 2
4	FA/VC&/HEA = 120/76/4	ポリメタクリレート / 10	ナリル / 酢酸塩 / 2
5	FA/StA / ポリメタクリレート酢酸塩 = 120/74/6	ポリメタクリレート / 14	なし
6	FA/StA / ポリメタクリレート酢酸塩 = 120/74/6	ポリメタクリレート / 12	ジメチルジメチルアミン / 2
7	FA/StA / ポリメタクリレート酢酸塩 = 120/74/6	ポリメタクリレート / 12	ジメチルジメチルアミン / 2
比較例			
1	FA/VC&/N-MAM = 120/76/4	ポリメタクリレート / 10	なし
2	FA/VC&/N-MAM = 120/76/4	ポリメタクリレート / 10	ジメチルジメチルアミン / 2
3	FA/StA/N-MAM = 120/76/4	ポリメタクリレート / 10	ジメチルジメチルアミン / 4
4	FA/StA/HEA = 120/76/4	ポリメタクリレート / 10	ナリル / 酢酸塩 / 4

VC&:塩化ビニル StA:ステアリアルアクリレート StMA:ステアリアルメタアクリレート BzMA:ブチルメタアクリレート
HEA:ヒドロキシエチルアクリレート N-MAM:N-メチロールアクリルアミド
ポリメタクリレート:EO付加モル数 平均20個 ポリメタクリレート:EO付加モル数 平均20個

以上の方法にて得られた乳化エマルションの固形分濃度を12重量%にしたラテックスを原液として、撥水撥油性の試験を行なった。ラテックス原液を水により希釈し、原液の水に対する割合を、1.5%として、撥水性能を測定した。

試験は綿ブロード布およびナイロンタフタ布について行ない、撥水撥油処理は次の様に行なった。即ち、前記のごとく希釈したラテックス処理液に試験布を30秒間浸漬し、2本のゴムローラーの間で布をしぼって、ウェットピックアップを綿ブロード布の場合60%、ナイロンタフタ布の場合30%とした。次いで、110℃で90秒間乾燥、更に170℃で60秒間熱処理した。かくして得られた処理布について撥水撥油性を測定した結果をエマルションのゼータ電位の値と共に、下記第4表にまとめて示す。

第 4 表

実施例	ゼータ電位	撥水撥油性 (綿ブロード)		撥水撥油性 (ナイロン)	
		撥水性	撥油性	撥水性	撥油性
1	50	100	6	100	6
2	60	100	5	100	6
3	50	100	6	100	6
4	56	100	6	100	6
5	52	100	6	100	5
6	56	100	6	100	6
7	58	100	6	100	6
比較例					
1	30	50	3	100	4
2	45	80	5	100	6
3	45	80	6	90	6
4	41	50-70	5	100	6

【発明の効果】

本発明は、エマルションのゼータ電位を+50mV以上にすることによって、従来充分に性能を発現できなかった綿などの天然繊維に対して、満足する撥水性および撥油性を発現させること

が可能となった。また、合成繊維においても、例えばナイロンタフタにおいて、アニオン系のフィックス処理をおこなった布以外では十分に性能が発現しなかったが、本発明によってエマルジョンのゼータ電位を $+50\text{mV}$ 以上にすることによって、上記のアニオン系のフィックス処理をすることなしに、満足する撥水性および撥油性を発現させることが可能となった。また、エマルジョンのゼータ電位を上げることによって、エマルジョン粒子間の静電相互作用が増大するので、安定性をも改善することができた。

代理人	内	田	明
代理人	萩	原	亮
代理人	安	西	篤